UNTERSUCHUNG ZUR TRACHTBESTIMMUNG VON HYDROTHERMAL GEBILDETEM SR-PARACELSIAN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie der
Freien Universität Berlin

von H. Ghobarkar
vorgelegt

1978

U N T E R S U C H U N G
Z U R
T R A C H T B E S T I M M U N G
V O N
H Y D R O T H E R M A L G E B I L D E T E M
S R - P A R A C E L S I A N

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Chemie der

Freien Universität Berlin

von H. Ghobarkar
vorgelegt

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Franke

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Heimann

3. Gutachter: Prof. Dr. R. Burkhardt

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung

Tag der Promotion 27. 2. 1978

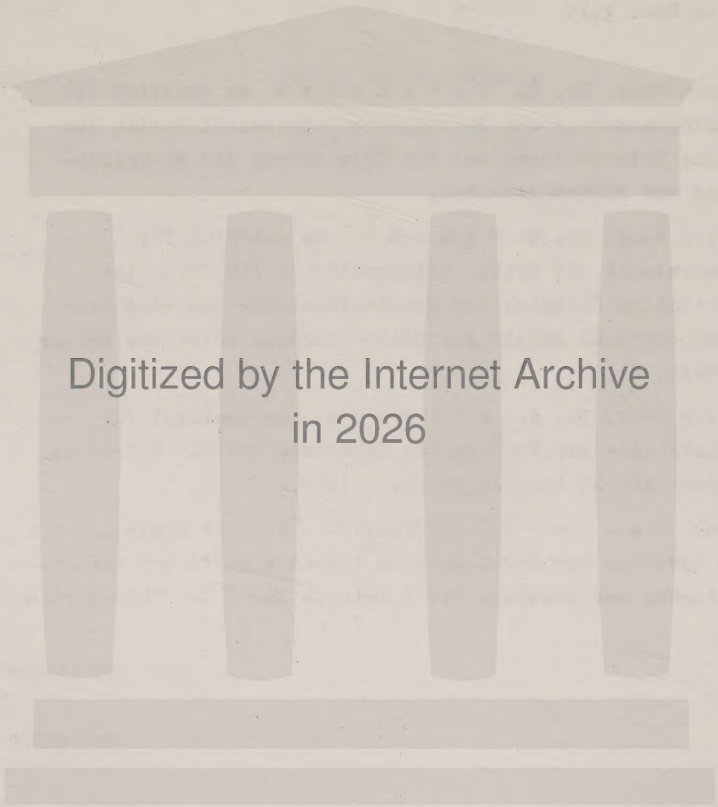
Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. R. B u r k h a r d t am Institut für Photogrammetrie der Technischen Universität Berlin für seine Unterstützung bei der Entwicklung der Winkelmessung von Mikrokristallen,

Herrn Prof. Dr. W. F r a n k e am Institut für Mineralogie der Freien Universität Berlin für seine wertvollen Hinweise zur Kristallsynthese und -indizierung sowie allgemein für seine ständige Betreuung meiner Arbeit,

Herrn Prof. Dr. R. H e i m a n n am Institut für Mineralogie der Universität Karlsruhe für die Betreuung meiner Arbeit bis zum Frühjahr 1977,

Frau B a u m e r t und Prof. Dr. V. S c h n e i d e r am Institut für Rechtsmedizin für ihre Hilfe bei der Bestimmung der Elemente der Kristalle durch das EDAX-System.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544710_0018

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung 1
1.1. Allgemeine Problemstellung 1
1.2. Literaturangaben 2
1.3. Spezielle Problemstellung 4

2. Bestimmung der Flächennormalenwinkel anhand von Stereoaufnahmen 5
2.1. Allgemeines 5
2.2. Prinzip des Verfahrens 5
2.3. Theoretische Grundlage zu den Kippaufnahmen 6
2.4. Beschreibung des Aufnahme-Verfahrens 9
2.5. Die Messung mit dem Stereokomparator 11
2.5.1. Beschreibung des Stereokomparators und seines Strahlenganges im Doppelmikroskop 11
2.5.2. Die punktweise Ausmessung der Kristallflächen am Stereokomparator 13
2.5.3. Berechnung der Raumkoordinaten x, y und z der Punkte 16
2.6. Die Berechnung der Flächen und der Flächenwinkel im EDV-Verfahren 18
2.7. Mathematisches Verfahren zur Optimierung des Kippwinkels 19
2.8. Die Berechnung der stereographischen Projektionswinkel ϕ und ρ über das reziproke Gitter (=d-Werte) 21

3. Experimenteller Teil 24
3.1. Die hydrothermale Bildung der Kristalle 24
3.1.1. Begriffsbestimmung des Wortes „hydrothermal" 24
3.1.2. Die Hochdruckapparatur 25
3.1.3. Die Vorbereitung der Proben 26
3.1.4. Die Messung der Innentemperatur 29
3.1.5. Tabellarische Darstellung der p-T-Bedingungen der Proben 31
3.2. Identifizierung und Trachtbestimmung der hydrothermal gebildeten Kristalle 36
3.2.1. Röntgenographische Untersuchungen 36
3.2.2. Untersuchung am Rasterelektronenmikroskop 38
3.2.3. Die Flächenindizierung und Trachtbestimmung von Strontiumparacelsian 42

Zusammenfassung 55

Literatur 59

Lebenslauf 61

1. Einleitung

1. 1. Allgemeine Problemstellung

Aus fluider, bzw. gasförmiger Phase gebildete Kristalle sind in der Regel von ebenen Flächen begrenzt. Art und relative Größe solcher Wachstumsflächen sind abhängig von den Kristallisationsbedingungen. Zur näheren Kennzeichnung der Art der Flächen eines Kristalls werden die Begriffe Tracht und Habitus benutzt.

Als Tracht bezeichnet man die Summe aller einen Kristallpolyeder begrenzenden Flächen, ausgedrückt durch die Aufzählung der Miller'schen Indices dieser Flächen in der Reihenfolge ihrer morphologischen Bedeutung. Habitus wird als Gesamtgestalt eines Kristalls definiert, die durch die Größenverhältnisse der einzelnen Flächen bedingt ist (KLEBER). Dabei werden sowohl umgangssprachliche Ausdrücke, wie z. B. plattig, nadelförmig, als auch kristallgeometrische Bezeichnungen wie langprismatisch oder pseudokubisch verwendet. In der englischen Fachliteratur wird statt des aus dem Deutschen übernommenen Terminus "tracht" von einigen Autoren die Bezeichnung "habit" synonym benutzt.

Wie bereits erwähnt ist die Tracht eines Kristalls eine Funktion seiner Bildungsbedingungen. Die Abhängigkeit der Tracht wasserlöslicher Ionenkristalle von der Temperatur, der Übersättigung und der Fremdionenkonzentration bei der Kristallisation ist schon vielfach untersucht worden, dagegen liegen nur wenige Untersuchungen dieser Art für hydrothermal gebildete Kristalle vor.

1. 2. Literaturangaben

Die Substanz $Sr[Al_2Si_2O_8]$ ist bisher in vier polymorphen Formen bekannt. Die am besten untersuchte Phase ist der Strontium-Celsian, der bereits 1880 von Fouqé und Michel-Lévy durch trockenes Erhitzen der Oxide erhalten wurde. Eskola (1922) synthetisierte Sr-Celsian nach der Flux-Methode, Einkristalle nach dem Verneuil-Verfahren zogen Bruno und Gazzoni (1970). Sorrell (1962) sowie Nager und Hoffmann (1969) erhielten diese Phase durch Festkörperreaktion. Eine Strukturbestimmung wurde von Chiari und Mitarbeitern (1975) durchgeführt:

$a_o = 8{,}388$ Å ; $b_o = 12{,}974$ Å ; $c_o = 14{,}263$ Å $\beta = 115{,}2^o$

Raumgruppe I 2 / c

Barrer und Marshall (1964) fanden bei Hydrothermalversuchen im Bereich 200-450° C keinen Sr-Celsian, hingegen beobachteten Franke, Heimann und Multier (1976) die monokline Feldspatstruktur bei der Reaktion von Disthen, $Al_2[O/SiO_4]$ mit $Sr(OH)_2$-haltigem überkritischen H_2O bei 2 kb, 650 bis 710° C.

Eine polymorphe, hexagonale Form der Zusammensetzung $Sr[Al_2Si_2O_8]$ wurde von Barrer und Marshall (1964) durch hydrothermale Rekristallisation von Gelen entsprechender Zusammensetzung zwischen 200 und 450° C hergestellt. Als instabiles Zwischenprodukt wurde diese Verbindung von Sorrell (1962) bei der Festkörperreaktion von Kaolin + $SrSO_4$ nachgewiesen, das stabile Endprodukt ist jedoch, wie oben beschrieben, der Sr-Celsian. Als Daten für die hexagonale Elementarzelle werden angegeben: $a_o = 5{,}25$ Å ;

$c_o = 7{,}56$ Å (Sorrell)

Eine rhombische Modifikation wurde von Barrer und Marshall (1964) im Bereich 200 - 450° C hydrothermal synthetisiert.

Erd, Nolf und V. C. Smith fanden diese Substanz als natürliches Mineral in triassischen, metamorphen Kalken von Wallowa County, Oregon, und nannten es Slawsonit. Die Struktur wurde von Griffin (1975) verfeinert; diese Modifikation ist monoklin-pseudorhombisch mit

a_o = 8,888 Å ; b_o = 9,344 Å ; c_o = 8,326 Å ; ß = 90,299°

Raumgruppe P $2_1/a$

Slawsonit wurde auch von Pentinghaus (1976) durch Festkörperreaktion erhalten.

Nach Reid und Ringwood (1969) kann Strontiumaluminiumsilikat auch in der tetragonalen Hollandit-Struktur auftreten, in der Si und Al die Koordinationszahl 6 aufweisen. Diese extrem dichtgepackte Struktur tritt jedoch nur bei Drucken oberhalb 100 kb auf und kann daher hier außeracht gelassen werden.

Ein Vergleich der Literaturdaten unter Einbeziehung der homologen Bariumverbindungen und der Untersuchungen an Mischkristallen mit partiellen Ersatz der Sr durch Ba, bzw. Ca führt zu folgender Abschätzung hinsichtlich der Stabilität der Modifikationen: Bei tiefen und mittleren Temperaturen ist Slawsonit (Sr-Paracelsian) stabil, bei höheren Temperaturen bis zum Schmelzpunkt bei 1650° C stellt Sr-Celsian (Feldspatstruktur) die stabile Phase dar (Pentinghaus, 1976). Die hexagonale Modifikation ist thermodynamisch instabil. Eigene Vorversuche zeigten, daß der Sr-Paracelsian bei hydrothermaler Bildung im gesamten experimentell hier erreichbaren Temperaturbereich auftritt.

Außer $Sr[Al_2Si_2O_8]$ -Modifikationen können natürlich auch Strontiumaluminiumsilikate mit einem Verhältnis $SrO:Al_2O_3:SiO_2$ auftreten, das vom Wert 1:1:2 abweicht, bzw. Verbindungen, die zusätzlich H_2O oder OH enthalten. In Betracht kommt

insbesondere der von Brisi und Abbattista (1960) trocken synthetisierte Sr-Gehlenit $Sr_2Al[AlSiO_7]$ der tetragonal-skalenoedrisch kristallisiert. Eine ganze Reihe von Sr-Zeolithen wurde von Barrer und Marshall (1964) beschrieben.

1. 3. Spezielle Problemstellung

Aufgrund der vorstehend geschilderten Überlegungen und Kenntnisse wurde die Problemstellung der vorliegenden Arbeit wie folgt festgelegt.

Im Temperaturbereich 400° bis 800° wird $Sr[Al_2Si_2O_8]$ durch Reaktion von Topas mit $Sr(OH)_2$-haltiger, wässriger überkritischer Phase erzeugt. Die Reaktionsprodukte sind röntgenographisch und morphologisch zu charakterisieren, die Abhängigkeit der Tracht des Sr-Paracelsians von der Bildungstemperatur, bzw. dem Bildungsdruck soll erfaßt werden. Soweit möglich soll eine Aussage über den Stabilitätsbereich der auftretenden Phasen gemacht werden.

2. Bestimmung der Flächennormalenwinkel anhand von Stereoaufnahmen

2. 1. Allgemeines

Zur Indizierung ist die Kenntnis der Flächennormalenwinkel erforderlich. Bei der Vermessung der gebildeten Kristalle traten Probleme auf, die mit herkömmlichen Methoden nicht zu lösen waren. Kristalle, deren Abmessung 0,1 mm erheblich unterschreitet, können nicht mehr am Reflexionsgoniometer vermessen werden. Röntgenographische Untersuchungsmethoden lassen keinen unmittelbaren Schluß auf trachtbestimmende Flächen zu. Zusätzlich zeigte sich, daß es sehr schwierig war, die an der Oberfläche des Topaskristalls aufgewachsenen Strontiumaluminiumsilikat-Kristalle herauszupräparieren. Dies ist jedoch eine Voraussetzung für die reflexionsgoniometrische Vermessung.

Deshalb war ich gezwungen ein neues Verfahren zu entwickeln, mit dessen Hilfe die Winkel zwischen den Flächen extrem kleiner und auf ein Substrat aufgewachsener Kristalle gemessen werden können.

2. 2. Prinzip des Verfahrens

Es wurden Kippaufnahmen mit bekanntem Kippwinkel der interessierenden Kristalle mit einem Rasterelektronenmikroskop angefertigt.

Durch Vermessung der Bildpaare mit einem Stereokomparator ist es möglich, jedem gewünschten Punkt der Kristalloberfläche ein Raumkoordinatentripel x, y und z zuzuordnen. Aus den Koordinatenwerten für drei in einer Fläche liegende Punkte läßt sich dann die Gleichung dieser Fläche errechnen:

$$A\,x + B\,y + C\,z + D = 0$$

Sind die Koeffizienten A, B und C der zu vermessenden Flächen derart ermittelt, so läßt sich der Winkel zwischen zwei Flächen F_1 und F_2 mit folgender Gleichung berechnen:

$$\cos \alpha = \frac{A_1 A_2 + B_1 B_2 + C_1 C_2}{\sqrt{(A_1^2+B_1^2+C_1^2)\quad (A_2^2+B_2^2+C_2^2)}}$$

Der letztendlich zu ermittelnde Flächennormalenwinkel ist der Komplementärwinkel zu 180° .

2. 3. Theoretische Grundlage zu den Kippaufnahmen

Die Abbildungen des SEM sind angenähert Parallelprojektionen mit verstellbarer Projektionsrichtung, wobei Stereoaufnahmen ruhender Objekte möglich sind.

Um ein Stereobildpaar zu erhalten, ist es zweckmäßig, mindestens zwei Aufnahmen unter einem bestimmten Kippungswinkel (γ) von dem zu untersuchenden Objekt zu fertigen. Beide Projektionsrichtungen (Aufnahmen) und die sich in der Geraden z schneidenden Bildebenen schließen den Kippungswinkel γ ein (Abb. 1 und 2; der Vergrößerungsvorgang wird weggelassen).

Auch bei den Parallelprojektionen verlaufen durch die gesamten Punkte eines Objektes zwei abbildende Strahlen, die die Kernebene bestimmen. "Da die Projektionszentren nunmehr die unendlich fernen Punkte jeder dieser beiden Geraden sind, liegt die Achse des Kernebenenbüschels, d. h. die Basis, im Unendlichen, und das Büschel der Kernebenen geht in eine Schar zueinander paralleler Ebenen über. Diese schneiden jede der beiden Bild-

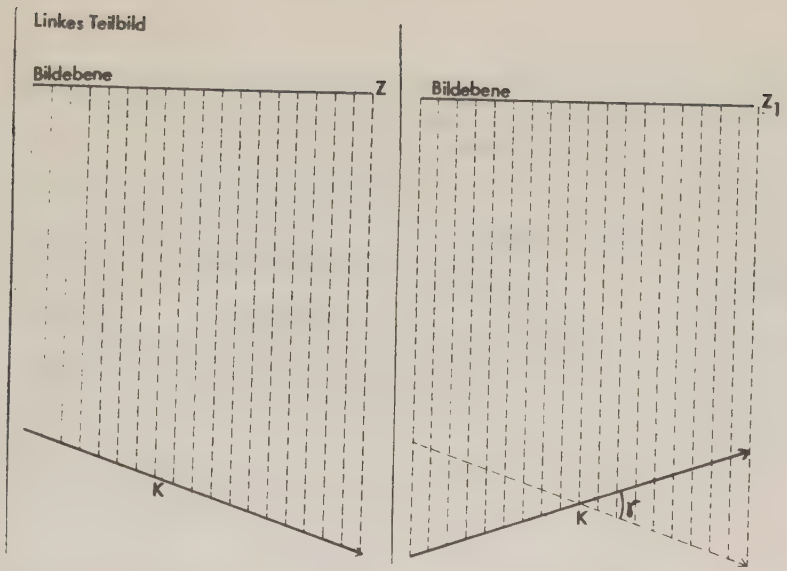


Abb. 1: Stereoaufnahme durch Kippung des Objekts um den Winkel γ (Hubeny, B u L Nr. 3/1960, S. 182 ff.)

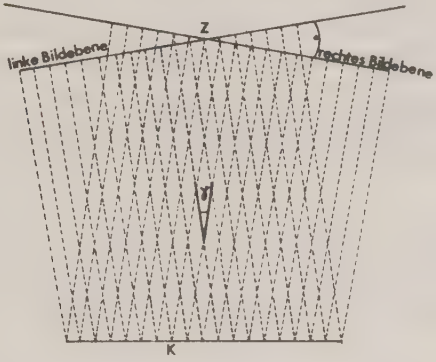


Abb. 2: Stereoaufnahme mit ruhend gedachtem Objekt; Bildebenen und Projektionsrichtung schließen miteinander den Winkel γ der Kippung ein; (ebenda)

ebenen nach parallelen Geraden, den Kernstrahlen, wobei zugeordnete Kernstrahlen den Schnittpunkt mit der Schnittgeraden der Bildebenen gemeinsam Haben. Bei orthogonalen Parallelprojektionen liegen die Kernstrahlen senkrecht zur Schnittgeraden der beiden Bildebenen; im Falle nicht senkrechter Parallelprojektion verlaufen sie dazu geneigt." (Hubeny)

Breitet man durch Umklappen um die Schnittgerade z beide Bildebenen in eine Ebene aus, dann ergeben sich die in den Abbildungen 3 und 4 skizzierten Bilder für den Verlauf der Kernstrahlen.

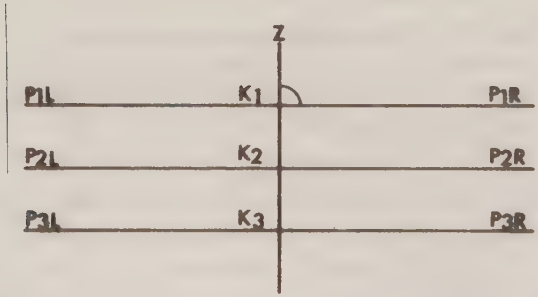


Abb. 3: Die Kernstrahlen bei orthogonalen Parallelprojektionen (ebenda)

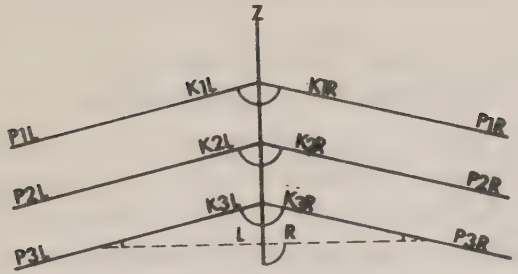


Abb. 4: Die Kernstrahlen bei nicht orthogonalen Parallelprojektionen (ebenda)

2. 4. Beschreibung des Aufnahme-Verfahrens

Grundsätzlich ist bei der Arbeit mit dem SEM zu beachten:

1. Die Lage der Schnittgeraden der Bildebenen, d. h. der z-Richtung, ist in allen Teilbildern konstant zu halten.
2. Der Kippungswinkel γ ist möglichst genau einzuhalten.
3. Alle Projektionen müssen denselben Abbildungsmaßstab haben.

Im Gegensatz zum herkömmlichen Verfahren ein Stereobildpaar herzustellen, werden hier zwei Bildpaare hergestellt, um die notwendige Kontrolle und Genauigkeitssteigerung zu erhalten.

Mehrere Versuche zeigten, daß die Konvergenz $\gamma = 12^{o}$ für die Stereomessung zu günstigsten Ergebnissen führt.

Aus einer Mittelstellung heraus sind folgende Einstellungen vorzunehmen und in der angegebenen Reihenfolge aufzunehmen:

1. Objektkippung nach rechts = Linksbild = L
   $\gamma = + 12^{o}$ (Altgrad)
2. Mittelstellung, $\gamma = \pm 0^{o}$ = Mittelbild = M
3. Wiederholung, $\gamma = \pm 0^{o}$ = Mittelbild = M
4. Objektkippung nach links = Rechtsbild = R
   $\gamma = - 12^{o}$ (Altgrad)

Das Linksbild (Betrachtung mit dem linken Auge, von links her) entspricht also einer Rechtskippung und umgekehrt.

Es kann auch mit anderen Kippungen (γ) sowie mit links und rechts verschiedenen γ aufgenommen werden. Die Werte sind auf den Negativen zu vermerken.

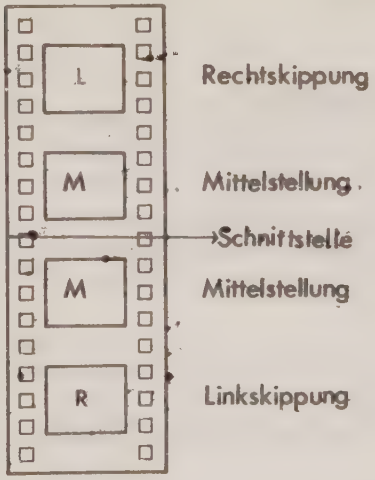


Abb. 5: Die beiden Bildpaare und ihr γ - Winkel

2. 5. Die Messung mit dem Stereokomparator

2. 5. 1. Beschreibung des Stereokomparators und seines Strahlenganges im Doppelmikroskop

Mit der Hilfe des Stereokomparators besteht die Möglichkeit, rechtwinklige Koordinaten und ihre Koordinatenparallaxen in stereophotogrammetrischen Aufnahmen zu messen. Die Koordinaten und Parallaxen dienen dazu, die aufgenommenen Objekte punktweise zu rekonstruieren.

Beim Einblick in den Stereokomparator ist ein Raummodell des photographierten Gegenstandes erkennbar. Es ist mit der

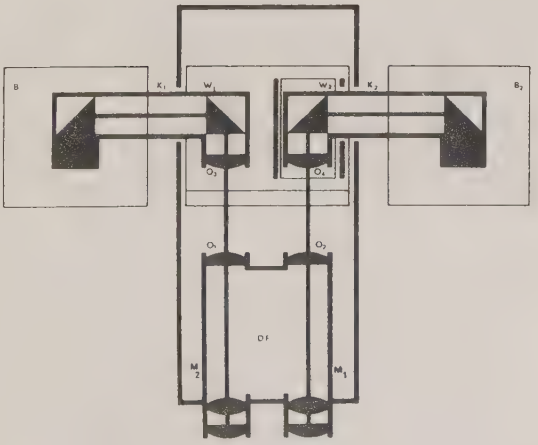


Abb. 6: Schema des Strahlenganges im „Doppelmikroskop"

stereoskopisch erscheinenden Meßmarke in allen seinen Dimensionen auszumessen.

Der konstituierende Teil des Komparators ist das Doppelmikroskop. Sein optischer Aufbau ist in Abbildung 6 dargestellt.

Erklärung zu Abb. 6:

DF = Doppelfernrohr
$O_1 + O_2$ = Objektive
$O_3 + O_4$ = Objektive
$K_1 + K_2$ = Kollimatoren
$W_1 + W_2$ = Hilfswagen und Hauptwagen
$B_1 + B_2$ = Bilder in den Brennebenen
$M_1 + M_2$ = Meßmarken

2. 5. 2. Die punktweise Ausmessung der Kristallflächen am Stereokomparator

Erfahrungsgemäß bietet der Stereokomparator im Gegensatz zu anderen Meßgeräten für die Ausmessung von Stereo-Bildpaaren eine größere Präzision.

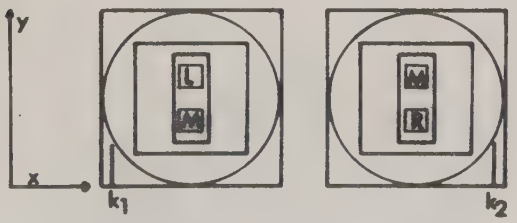


Abb. 7: Die Lage der Bildpaare auf den Bildträgern des Stereokomparators

Der Negativ-Film wird in der aus Abbildung 5 ersichtlichen Weise zerschnitten und in die beiden Bildträger eingelegt. An den durch die Pfeile gekennzeichneten Stellen werden die

Kantungen links (k_1) und rechts (k_2) geprüft und korrigiert.

Beim y-Ablauf müssen die mit Pfeilen unten und oben in der Figur (Abb. 7) gekennzeichneten Stellen gleichen x-Wert bei der Einstellung mit der Meßmarke haben. Bei symmetrisch eingelegten Negativen ist die Hälfte der Abweichung jeweils mit k und x zu verbessern, bis die Meßmarke beim y-Ablauf mit dem Filmrand in Kontakt bleibt. Dies wird zunächst links ausgeführt; beim rechten Bildträger wird die Beobachtung stereoskopisch ausgeführt, so daß die Meßmarke stets in gleicher Tiefe mit dem Filmrand bleibt.

Die gewählten Punkte werden mit großen Buchstaben A, B, ... bezeichnet. Der tiefste Punkt wird immer mit A bezeichnet. Die Punkte sind stereoskopisch so einzustellen, daß sie in den Flächen liegen. Jede Fläche wird mindestens durch vier gleichmäßig verteilte Punkte erfaßt. Nach Möglichkeit sollen die Punkte einer Fläche durch aufeinanderfolgende Buchstaben bezeichnet werden.

Abb. 8: Die zur Messung gewählten Punkte der Kristallflächen

Der Winkel zwischen den Flächen wird mit Hilfe folgender Gleichung errechnet:

$$\cos \alpha = \frac{A_1A_2 + B_1B_2 + C_1C_2}{\sqrt{(A_1^2 + B_1^2 + C_1^2) \cdot (A_2^2 + B_2^2 + C_2^2)}}$$

Abb. 11: Die gemessenen Flächen und der daraus resultierende Winkel eines Kristalls; $F_1/F_3 = 52^\circ$
$F_2/F_3 = 48^\circ$
$F_1/F_2 = 90^\circ$

Der gewählte Punkt wird zunächst im oberen Bildpaar L - M gemessen, dann sofort (um die Einstellung optisch in Erinnerung zu behalten) im unteren Bildpaar M - R (siehe Abb. 7).

Es werden nach der stereoskopischen Einstellung (Parallaxenfreiheit der Meßmarke in px und py) folgende Größen gemessen:

(x); (y); (px); (py); für L - M

und ((x)); ((y)); ((px)); ((py)); für M - R.

Aufschreibung in aufeinanderfolgenden Zeilen:

(A) (x) (y) (px) (py)

py 0

((A)) ((x)) ((y)) ((px)) ((py)) .

Beispiel: Bei einer Fläche mit einem Durchmesser von 3 mm und einem Abstand von p = 0,1 mm beträgt die Abweichung $\tan\alpha = 1 : 30 = 2^{\circ}$.

2. 5. 3. Berechnung der Raumkoordinaten x, y und z der Punkte

Die Raumkoordinaten der Punkte werden auf A und das Mittelbild bezogen und mit x, y und z bezeichnet.
Koordinaten des Linksbildes: x', y'
Koordinaten des Rechtsbildes: x", y"

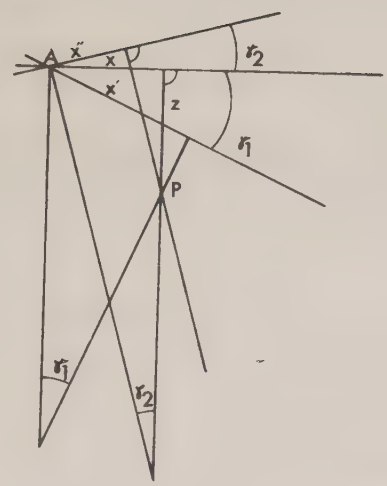
Es ist

$$z = \frac{x'}{\sin\gamma 1} - \frac{x}{\tan\gamma 1}$$

$$z = \frac{x}{\tan\gamma 2} - \frac{x''}{\sin\gamma 2}$$

Bei $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ ist $z = \frac{x'}{\sin\gamma} - \frac{x}{\tan\gamma}$

$$z = \frac{x}{\tan\gamma} - \frac{x''}{\sin\gamma}$$



$y = y' = y''$

Abb. 9: Darstellung der Raumkoordinaten x, y und z der Punkte

Beispiel:

$x = 32$ mm
$x' = 48$ mm
$x'' = 9{,}244$ mm
$\gamma = 26{,}565$
$z_1 = 43{,}34$ mm
$z_2 = 43{,}34$ mm

2. 6. Die Berechnung der Flächen und der Flächenwinkel im EDV-Verfahren

Die gemessenen Koordinaten (x), (y), (px) und (py) werden in x, y, z transformiert. Dabei muß beachtet werden, daß die Punkte der Bildpaare L - M und M - R auf das Mittelbild bezogen werden. Beispielsweise wird L - M auf das Rechtsbild und M - R auf das Linksbild bezogen.

Aus den Punkten mit x-, y- und z-Koordinaten werden zuerst mit Hilfe der Ebenen-Gleichung

$$Ax + By + Cz + D = 0$$

die Flächen berechnet.

Wie bei den Bemerkungen über die Messungen erwähnt, wurden für jede Fläche vier gleichmäßig verteilte Punkte gewählt. Mit drei Punkten wird nun die Fläche berechnet; der vierte Punkt (x_4, y_4, z_4) dient der Überprüfung von Messung und Berechnung (Abb. 10) und ergibt sich aus der Gleichung

$$\text{Abstand} \quad \Delta p = \frac{Ax_4 + By_4 + Cz_4 + D}{\sqrt{A^2 + B^2 + C^2}}$$

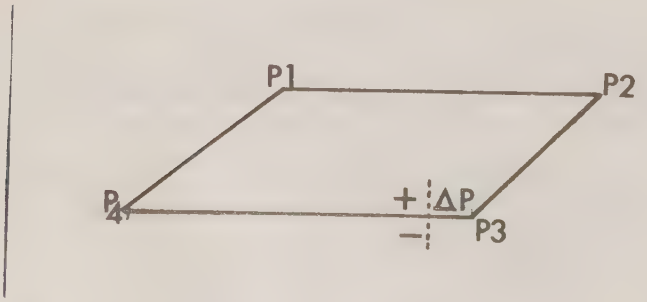


Abb. 10: Darstellung des Punktes Δp auf einer Ebene

2. 7. Mathematisches Verfahren zur Optimierung des Kippwinkels

Das im folgenden beschriebene Verfahren kann zur schnellen Feststellung des idealen Kippwinkels zur Erzielung des größtmöglichen Stereoeffekts benutzt werden und enthebt der Notwendigkeit eine Vielzahl von SEM-Aufnahmen herzustellen und zu überprüfen. Eine fiktive Veränderung des Kippwinkels zwischen den Bildpaaren wird folgendermaßen vorgenommen:

Die Raumkoordinaten (alte Raumkoordinaten x^*, y^* und z^*) werden in neue Koordinaten x, y und z transformiert (Abb. 12).

a) Kippung der Raumkoordinaten um die y^*-Achse,
Kippungswinkel = Y ; (Bezug auf eine andere Bildebene);
Darstellungsebene normal zur y^*-Achse.

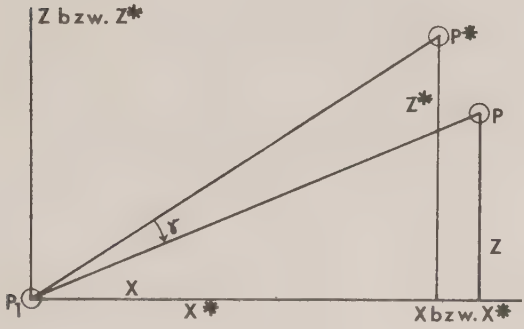


Abb. 12: Transformation der Koordinatenpunkte

x und z werden aus x^* und z^* mit Hilfe von und R - P, sowie P - R berechnet.

b) Horizontieren von Raumkoordinaten auf 3 Punkte
Ausgangskoordinaten: x^*, y^* und z^*
Zwischenkoordinaten: x", y" und z"
Endkoordinaten: x , y und z .
Drehung U um die y^+-Achse:

Dabei bleibt $y'' = y^*$

$$\tan U = \frac{Z}{N} = \frac{(z2^*-z1^*)(y3^*-y2^*)-(y2^*-y1^*)(z3^*-z2^*)}{(x2^*-x1^*)(y3^*-y2^*)-(y2^*-y1^*)(x3^*-x2^*)}$$

Ausführung: x'' und z'' werden aus x^* und z^* mit Hilfe von U und R - P, sowie P - R berechnet.

Drehung V um die x''-Achse:
Dabei bleibt $x = x''$

$$\tan V = \frac{z3'' - z2''}{y3^* - y2^*}$$

Ausführung: y und z werden aus y'' $(=y^*)$ und z'' mit Hilfe von V und R - P, sowie P - R berechnet.

2.8. Die Berechnung der stereographischen Projektionswinkel ϕ und ρ über das reziproke Gitter (=d-Werte)

Zur Bestätigung der Richtigkeit der mit dem Stereokomparator gemessenen Flächennormalenwinkel werden die gewonnenen Daten mit den theoretischen Werten aus der stereographischen Projektion verglichen.

Um eine stereographische Projektion anfertigen zu können, wird die Berechnung von ϕ und ρ benötigt.

Die morphologische Betrachtung (Beobachtung im Stereokomparator) legte bereits die Vermutung nahe, daß es sich bei den hier zu untersuchenden Kristallen hauptsächlich um Paracelsian mit orthorhombischem Habitus handelt.

Die entsprechenden Gitterkonstanten sind demnach:

$a = 8{,}888$ Å
$b = 9{,}344$ Å
$c = 8{,}326$ Å

$\beta = 90{,}29^\circ$ (wahrer Wert)

Zur Erleichterung der Berechnung wurde hier $\beta = 90^\circ$ gesetzt.

Durch folgende Gleichung werden mit der Hilfe der Gitterkonstanten und hkl die Projektionswinkel ϕ und ρ berechnet:

1. $$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

2. $$\cos \rho = \frac{1}{c} \cdot d$$

3. $$\cos \phi = \frac{k \cdot d}{\sin \quad \cdot b}$$

Mit Hilfe der so erzielten Daten (Tab. 1) wird nun die stereographische Projektion konstruiert (Abb. 13).

hkl	ϕ	ρ
001	---	0
100	90	90
010	0	90
110	46,35	90
210	64,50	90
310	72,36	90
101	90	43,11
201	90	61,90
301	90	70,40
111	46,35	52,30
211	64,50	64,27
311	72,36	71,26
322	57,55	59,00
221	46,35	68,86
131	19,26	70,99
011	0	44,00
032	0	47,00

Tab. 1: Winkel ϕ und ρ für Strontium-Paracelsian

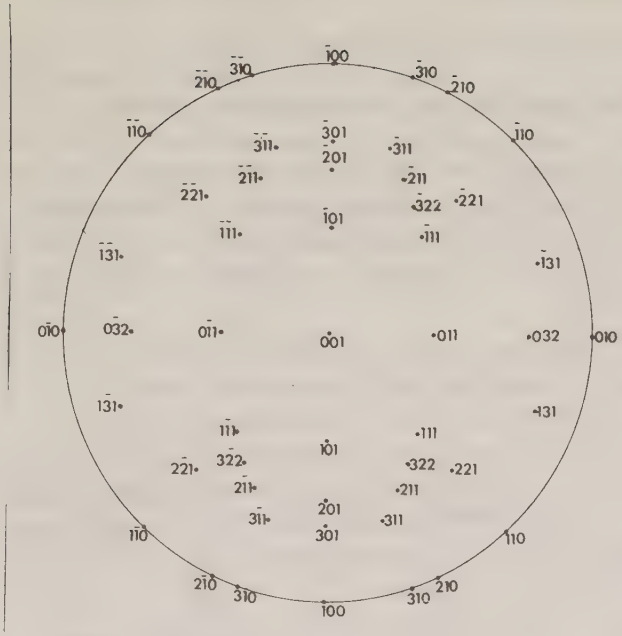


Abb. 13: Stereographische Projektion von Strontium-Paracelsian

3. Experimenteller Teil

3. 1. Die hydrothermale Bildung der Kristalle

3. 1. 1. Begriffsbestimmung des Wortes „hydrothermal"

Im Allgemeinen wendet man den Begriff „hydrothermal" für wässerige Lösungen höherer Temperaturen an. Im technologischen Sinne denkt man dabei an Temperaturen über 100° C, die den Dampfdruck der Lösungen den Atmosphärendruck übersteigen lassen.

Bei Überschreitung der kritischen Temperatur $T_{KH_2\ddot{o}} = 374^{\circ}$ C gehen Lösung und Dampf in eine einheitliche überkritische Phase über, im mineralogisch-petrographischen Sprachgebrauch wird hierfür der Begriff „pneumatolytisch" verwendet (Wilke 1973). In der Literatur, insbesondere im englischen Sprachraum wird trotzdem fast ausschließlich die Bezeichnung „hydrothermal" verwendet; in diesem Sinne wird das Wort in der vorliegenden Arbeit benutzt.

Es muß bemerkt werden, daß der Druck bei der Hydrothermal-Synthese nur von sekundärer Bedeutung ist; die wesentliche Rolle übernimmt die Temperatur, durch deren Erhöhung die Löslichkeit und die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt.

Obwohl die Wachstumsgeschwindigkeit an der Oberfläche der Kristalle stattfindet, dürfen die Diffusion und andere Reaktionen nicht außer acht gelassen werden.

Die Problematik der hydrothermalen Kristallzüchtung liegt im Vergleich zu den anderen Synthese-Methoden darin, daß die Vorgänge im Autoklaven (Konzentrationsänderungen der Lösungen und das Wachstum der Kristalle) nicht direkt gemessen und beobachtet werden können.

3. 1. 2. Die Hochdruckapparatur

Es standen Autoclaven der Firma TEM-PRESS vom Typ MRA-112-R zur Verfügung, deren Außendurchmesser 49 mm, Innendurchmesser 12 mm, Länge 240 mm und Füllungsvolumen 27 ml beträgt. Das Material ist die hochwarmfeste Nickellegierung René 41; die Hochdruckautoclaven sind mit einem Konusverschluß (Cone Seal) ausgerüstet und gestatten Betriebsdrucke von 2 kb bei 800°C, die obere Betriebsgrenze der Belastbarkeit liegt bei 900°C und 1kb.

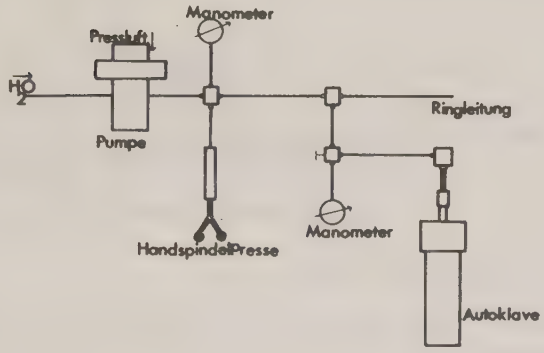


Abb. 14: Prinzipskizze der Hochdruckapparatur

Eine preßluftbetriebene Pumpe sorgte für den benötigten Druck; eine zusätzliche Handspindelpresse gestattete die Feinregulierung des Druckes.

Jeder Autoclav war mit einem Bourdonmanometer ausgerüstet und durch ein Dreiwegventil mit der Druckringleitung verbunden. Ein in die Druckringleitung geschaltetes HEISE-Manometer diente zur Kontrolle der einzelnen Manometer. Die Außentemperatur des Autoclaven wurde mit einem Ni/CrNi-Thermoelement in einer äußeren Bohrung im Abstand von 50 mm vom Autoclavenboden gemessen.

Es wurde mit senkrecht angeordneten Autoclaven gearbeitet; der Verschluß ragte unten aus dem Ofen heraus. Auf diese Weise befand sich die heißeste Stelle des Druckgefäßes oben, die kälteste Stelle (nämlich der Verschluß) unten. Bei der umgekehrten Anordnung tritt eine starke Thermosyphonwirkung ein, da sich dann die dichteste (kälteste) Phase oben befindet.

Die Ofentemperatur wurde mit Hilfe eines elektronischen Zweipunktreglers mit PD-Verhalten konstant gehalten, der gewünschte Druck während und unmittelbar nach Beendigung des Aufheizvorganges mit der Hilfe der Handspindelpresse reguliert.

3. 1. 3. Die Vorbereitung der Proben

Als Ausgangssubstanzen wurden natürliche, farblose, wasserklare und einschlußfreie Topaseinkristalle und Strontiumhydroxid p. A. der Firma MERCK verwendet.

Die Vorbereitung der Proben erfolgte in drei Schritten:
1. Aus dem Topaseinkristall wird ein dünnes Plättchen heraus geschnitten (ungefähre Maße: 7 x 7 x 2 mm).
2. Entsprechend der Oberfläche des Topasplättchens wird das Strontiumhydroxid im Verhältnis 55,44 mg/mm^2 zur Topasoberfläche abgewogen.
In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Container nicht mit festem Strontiumhydroxid beschickt, statt dessen wurde der

Container mit Hilfe einer Injektionsspritze mit einer kalt gesättigten Lösung von $Sr(OH)_2$ gefüllt.
3. Der Topas wird auf das Sieb im Container placiert und das $Sr(OH)_2$ auf den Boden des Containers gegeben (Abb. 15).

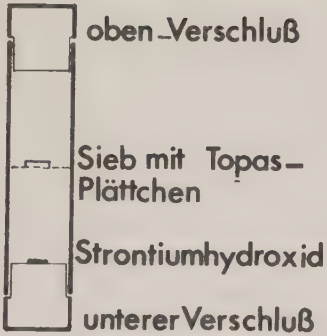


Abb. 15: Cu-Container und die Lage der Probe

Der Container bestand aus Kupferrohr (10 mm äußerer ø, 9 mm innerer ø) mit einem Sieb aus Kupferdraht in der Mitte. Der Innenraum hatte eine Länge von 20 mm und dementsprechend ein Volumen von 1,27 ml.

Die aus massivem Kupfer bestehenden Stopfen waren so eingepaßt, daß einerseits Druckdifferenzen gegenüber dem übrigen Autoclavenraum nicht auftraten, andererseits die Diffusion bzw. der Konvektionstransport gelöster Substanzen in den Autoclaven auf ein Minimum beschränkt wurde.

Je drei Container wurden in den Autoclaven eingesetzt und mit einer Cu-Spirale in ihrer Lage verankert. Abbildung 16 zeigt eine entsprechende Schnittzeichnung mit Maßen.

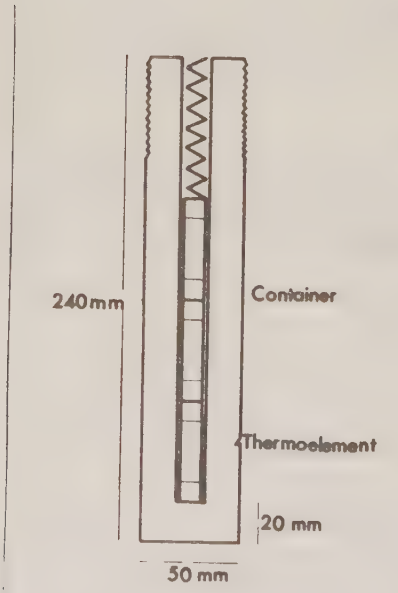


Abb. 16: Autoclav mit Containern

Die Versuchszeit betrug eine Woche; nach dem Erkalten und Öffnen des Autoclaven wurden die Proben aus den Containern

entfernt, mit Essigsäure behandelt, mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet.

3. 1. 4. Die Messung der Innentemperatur

Zur Bestimmung der Temperatur der Proben (Topasstück auf dem Cu-Sieb) wurde ein Autoclav verwendet in dessen Verschlußstück am kalten Ende drei Mantelthermoelemente Ni/CrNi mit Inconel-Mantel druckdicht eingelötet waren; auch diese Anordnung enthielt drei Cu-Container gleicher Abmessung.

Siebe, Topasstücke und Strontiumhydroxid entfielen, die Meßstellen befanden sich am Ort der Siebe. Der auf diese Weise unter Druck gemessene Zusammenhang der außen am Autoclaven gemessenen Temperatur T_A und der Innentemperatur T_I der drei Container am Ort der Probe wird in Tabelle 2 und Abbildung 17 dargestellt.
Aufgetragen wurde die Außentemperatur T_A gegen die Temperaturdifferenz T_A minus T_I jeweils für die Probe im heißesten, mittleren, bzw. kältesten Container. Es ergaben sich gut interpolierbare lineare Zusammenhänge zwischen den aufgetragenen Meßgrößen. Der Druck wurde während der Eichung verschiedentlich variiert. Im Bereich von 1,4 bis 2,1 kb hatte der Druck keinen Einfluß auf die Temperaturverteilung im Autoclaven bei der gewählten Versuchsanordnung.

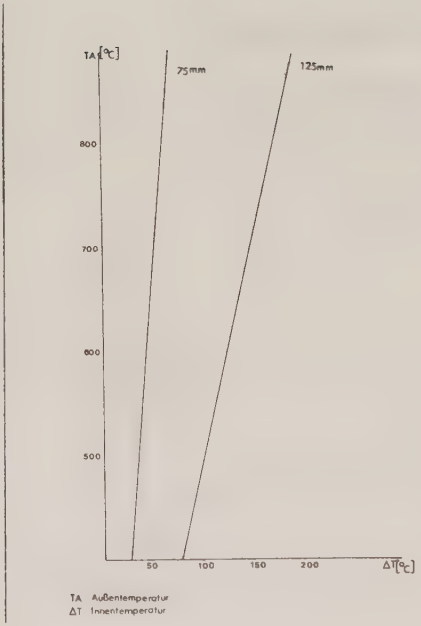


Abb. 17: Graphische Darstellung der Außen- und Innentemperatur;
die Abweichung der Linie der Außentemperatur zur Linie der Innentemperatur des Abstands von 25 mm ist so gering, daß sie zeichnerisch nicht darstellbar ist, beide Linien fallen also auf eine Koordinate.

T_A	T_I 25 mm	T_I 75 mm	T_I 125 mm	ΔT 25 mm	ΔT 75 mm	ΔT 125 mm
407	402	377	327	5	30	80
456	450	423	361	6	33	95
503	499	465	398	4	38	105
552	549	511	437	3	41	115
603	599	557	474	4	46	129
647	644	596	508	3	51	139
696	692	643	548	4	53	148
735	732	678	576	3	57	159
750	745	691	583	5	59	167
800	795	737	626	5	63	174
850	845	783	664	5	67	186

Tab. 2: Temperatur-Eichung (Alle Angaben in ^{o}C)

3. 1. 5. Tabellarische Darstellung der p-T-Bedingungen der Proben

In den Tabellen 3 und 4 werden die Drucke und Temperaturen für jede Probe angegeben. Bei den meisten Proben wurde nur die Temperatur variiert, der Druck blieb konstant bei 2,3 kb. Nur bei einer kleineren Anzahl wurde anders verfahren; bei konstant gehaltener Temperatur ($T = 600^{o}$ C, entsprechend Innentemperaturen von $599^{o}/ 557^{o}/ 474^{o}$ C in den drei Containern) wurde der Druck von Versuch zu Versuch verändert.

In den Tabellen ist jeweils aufgeführt: die Nummer der Probe, die gemessene Außentemperatur des Autoclaven und die mittels der Eichwerte berechnete Innentemperatur der Probe (Topasplättchen). In Tabelle 4 ist zusätzlich vermerkt, welcher Druck während der einwöchigen Reaktion in dem Druckgefäß herrschte.

Nummer der Probe	Außentemperatur in °C	Innentemperatur in °C	Differenz zwischen Außen- und Innentemperatur in °C
1	500	496	4
2	"	462	38
3	"	397	103
4	550	546	4
5	"	508	42
6	"	435	115
7	600	596	4
8	"	553	47
9	"	473	127
10	650	646	4
11	"	599	51
12	"	522	138
13	700	695	5
14	"	648	52
15	"	557	143
16	750	745	5
17	"	691	59
18	"	583	167

Tab. 3 : Angaben zu den einzelnen Experimenten: Temperaturvariationen

Nummer der Probe	Außentemperatur in °C	Innentemperatur in °C	Differenz zwischen Außen- und Innentemperatur in °C
19	800	795	5
20	"	737	63
21	"	626	174
22	850	845	5
23	"	783	67
24	"	664	186
25	900		
26	"		
27	"		

Tab. 3: Angaben zu den einzelnen Experimenten: Temperaturvariationen (Fortsetzung);
die Proben unterlagen einem Druck von 2,3 kb, die Versuchsdauer betrug 8 Tage.

Nummer der Probe	Druck in Kilobar	Innentemperatur in °C	Abstand vom Autoclavenboden in mm
25	1	596	25
26	1	554	75
27	1	473	125
28	1,5	596	25
29	1,5	554	75
30	1,5	473	125
31	2	596	25
32	2	554	75
33	2	473	125
34	2,5	596	25
35	2,5	554	75
36	2,5	473	125
37	3	596	25
38	3	554	75
39	3	473	125

Tab. 4: Angaben zu den einzelnen Experimenten: Druckvariationen;
die Außentemperatur lag bei 600° C, die Versuchsdauer betrug 8 Tage.

Alle in den Tabellen aufgeführten Versuche sind mehrere Male mit denselben Ergebnissen vorgenommen worden.
Darüberhinaus wurde eine Versuchsreihe mit gesättigter Strontiumhydroxid-Lösung mit den gleichen Druck- und Temperatur-Bedingungen durchgeführt.

Sr-Paracelsian			Sr-Celsian			Sr-Hexacelsian			Sr-Gehlenit			Korund		
d	I/I^o	hkl	d	I/I^o	hkl	d	I/I^o	hkl	d	I/I^o	hkl	d	I/I^o	hkl
-	-	-	-	-	-	7,65	7	001	-	-	-	-	-	-
6,46	30	110	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	6,44	11-12	110	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6,22	40	011	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	5,77	11	111	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,52	10	110	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,26	16	001	-	-	-
5,12	10	111	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	4,55	17	021	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	4,49	4	100	-	-	-	-	-	-
4,17	40	002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	4,11	9	201	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,93	100	201	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,91	8	200	-	-	-
-	-	-	-	-	-	3,87	54	101	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,82	20	111	-	-	-
-	-	-	-	-	-	3,80	39	002	-	-	-	-	-	-
-	-	-	3,75	20	111	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,71	80	121	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,62	20	211	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	3,58	20	131	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,50	80	112	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,49	8	210	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,48	75	012
-	-	-	3,47	20	131	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	3,43	70	112	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	3,27	100	220	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,22	60	220	3,22	100	002/202	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,14	30	201	-	-	-
3,04	20	202	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	2,97	45	131	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,94	40	122/130	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,92	60	031	-	-	-	2,92	100	102/012	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,91	100	211	-	-	-
2,89	40	212	2,89	25	022/041	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,83	20	310	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,70	8	220	-	-	-
-	-	-	2,74	35	132	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,68	40	311	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,66	10	013	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,63	20	002	-	-	-
-	-	-	-	-	-	2,60	54	110	-	-	-	-	-	-
2,55	80	230	2,55	65-	221/312	-	-	-	-	-	-	2,55	90	104
-	-	-	2,47	9	240	-	-	-	2,47	25	310	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,45	8	211	-	-	-
-	-	-	2,40	10	151	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,38	6	112	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,37	40	110
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,34	10	312	2,34	9	042	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,33	40	040	-	-	-	-	-	-	2,33	6	301	-	-	-
-	-	-	2,31	9	042	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,30	60	123	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,29	10	213	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	2,25	13	200	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,24	6	311	-	-	-
2,22	10	400	2,22	11	151	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,18	6	202	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,16	1	006
2,15	60	401	2,15	9	060	2,15	?	201	-	-	-	-	-	-
2,10	30	411	2,10	8	153	-	-	-	2,10	25	212	-	-	-
2,08	40	004	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,08	100	113
2,02	20	341	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,00	20	241	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,98	30	114/142	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,96	2	202
-	-	-	1,96	16	400/351	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,95	8	400	-	-	-
-	-	-	-	-	-	1,93	?	202	-	-	-	-	-	-
1,90	16	?	1,90	20	024	1,90	?	004	1,90	10	410	-	-	-
1,84	40	150	1,84	9	062/043	-	-	-	1,84	10	330	-	-	-
1,81	30	422/430	-	-	-	1,81	31	113	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,80	20	312	-	-	-
1,79	20	341	1,79	11	171	-	-	-	1,79	10	411	-	-	-
1,77	10	431	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,75	40	224	1,75	7	171	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,74	10	331	1,74	45	024
-	-	-	1,65	8	134	1,65	?	211	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,60	2	203	1,60	80	116

Tab. 5: Pulverdaten der drei polymorphen Strontiumaluminium-silikate sowie von Gehlenit und Korund

3. 2. Identifizierung und Trachtbestimmung der hydrothermal gebildeten Kristalle

3. 2. 1. Röntgenographische Untersuchungen

Die Reaktionsschicht auf dem Topas-Plättchen wurde mit dem Stereomikroskop bei Vergrößerungen von 4- bis 20fach untersucht; sodann wurde das Plättchen einschließlich Reaktionsschicht mit Doppelklebefolie auf einem Spezialträger befestigt und mit Gold bedampft. Nach der Untersuchung am Rasterelektronenmikroskop wurde die Reaktionsschicht mit einer Diamantfeile abgekratzt, gepulvert und röntgenographisch untersucht.

Als Reaktionsprodukte konnten prinzipiell die drei polymorphen Modifikationen des $Sr[Al_2Si_2O_8]$, Korund, Sr-Gehlenit und die von Barrer und Marshall gefundenen H_2O-haltigen Phasen erwartet werden. Unter Umständen konnten die Präparate durch Topas von der Unterlage verunreinigt sein.

Als Vergleichsdiagramme wurden benutzt:
Sr-Celsian-Karte 14-588 des X-ray Powder Data File (XRPDF) nach Sorrell (1962),
Sr-Paracelsian XRPDF-Karte 17-140 nach Barrer und Marshall (1964),
Sr-Hexacelsian, Daten nach Barrer und Marshall (1964),
Korund, XRPDF-Karte 10-173,
Topas, XRPDF-Karte 12-765,
Sr-Gehlenit, XRPDF-Karte 16-389,
Tabelle 5 zeigt die Pulverdaten der drei polymorphen Strontiumaluminiumsilikate sowie von Gehlenit und Korund. Es ist leicht einzusehen, daß wegen der zahlreichen Koinzidenzen die Identifikation einer Phase neben großen Mengen einer anderen polymorphen Phase kaum möglich ist. Erschwerend tritt hinzu, daß mehrere Linien des Korunds wiederum mit Interferenzen des Sr-Celsians

oder des Sr-Paracelsians koinzidieren.

Liegt Strontiumhydroxid als Bodenkörper vor, so bildet sich primär Sr-Gehlenit nach

$$2\ Sr(OH)_2 + Al_2\left[F_2/SiO_4\right] \longrightarrow Sr_2Al\left[AlSiO_7\right] + H_2O + 2HF$$

Der Sr-Gehlenit bildet dichte, extrem feinkristalline Deckschichten, sekundär bilden sich auf dieser Schicht einzelne Kristalle von Slawsonit, Korund bzw. Sr-Celsian und bei hohen Temperaturen einer hexagonalen Phase (Abb. 32).

Bei Verwendung gesättigter $Sr(OH)_2$-Lösung verläuft die Hydrothermalreaktion entsprechend der Gleichung:

$$2H_2O + 2Al_2\left[F_2/SiO_4\right] + Sr(OH)_2 \longrightarrow Sr\left[Al_2Si_2O_8\right] + Al_2O_3 + 4HF$$

HF dürfte sekundär mit Strontiumhydroxid zu SrF_2 reagieren, dies ist jedoch nur eine Vermutung, gefunden wurden als Reaktionsprodukte lediglich Sr-Paracelsian, Sr-Celsian, eine hexagonale Phase und Korund.

3. 2. 2. Untersuchung am Rasterelektronenmikroskop

Die gebildeten Kristalle lassen sich eindeutig aufgrund ihrer morphologischen Ausbildung unterscheiden; die so getroffenen Zuordnungen wurden durch die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung bestätigt.

Der Sr-Paracelsian tritt von 400° bis 800° C auf. Er bildet bei tiefen Temperaturen flachplattige Kristalle, die mit zunehmender Temperatur gedrungener und flächenreicher werden.

Der Sr-Celsian mit eindeutiger Feldspattracht tritt ab 600° C auf (Abb. 18).

Abb. 18: Strontiumcelsian-Kristall

Korund als Reaktionsprodukt entsprechend der oben angegebenen Gleichung findet sich in Form von dünnen hexagonalen Blättern in fast allen Temperaturbereichen (Abb. 19).
Nur bei Reaktionstemperaturen oberhalb 600° C wurden kleine hexagonale Kristalle in Form von hexagonalen Bipyramiden, teils kombiniert mit Basis und Prismen, beobachtet.(Abb. 19 bis 23).

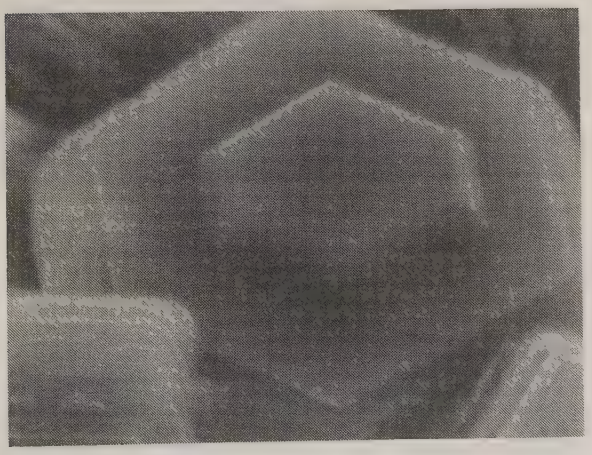


Abb. 19: Hexagonaler Kristall, gebildet bei 600° C ;
sowie hexagonale Korund-Plättchen,

Diese hexagonal-bipyramidalen Kristalle machten nur etwa 1 % der Reaktionsprodukte aus, ihre maximale Größe lag zwischen 5 und 20 µ m, sie waren stets aufgewachsen auf der Unterlage, meist Korund oder Sr-Gehlenit. Aus diesem Grund scheiterten alle Versuche, diese Phase röntgenographisch zu charakterisieren.

Untersuchungen mit einem energiedispersiven Röntgen-Spektrometer (EDAX-System gekoppelt mit einem S 600 der Fa. Cambridge) zeigten für diese Kristalle die Röntgen-Fluoreszenz-Linien der Elemente Sr, Si und Al. Dieses Ergebnis ist jedoch leider nicht eindeutig, da in einigen Fällen auch morphologisch deutlich als Korund erkennbare Kristalle bei dieser Untersuchungsmethode Si und Sr-Linien zeigten, dies ist möglicherweise auf eine Oberflächenadsorption zurückzuführen.

Andererseits ergaben Kontrollversuche, bei denen Korund mit H_2O, bzw. $Sr(OH)_2$-Lösung bei 626°, 735° und 795° C bei 2 kb umgesetzt wurden, in keinem Fall die hexagonal-bipyramidale Phase. Auch bei der Umsetzung von Topas mit H_2O im entsprechenden p-T-Bereich wurde diese Phase nicht beobachtet.

Aufgrund der vorstehend geschilderten Untersuchungen wird angenommen, daß es sich bei den beobachteten Kristallen mit hexagonal-bipyramidaler Tracht um die hexagonale Modifikation des $Sr[Al_2Si_2O_8]$ handelt, die bereits BARRER und MARSHALL 1964 durch hydrothermale Rekristallisation von entsprechenden Gelen erhalten haben.

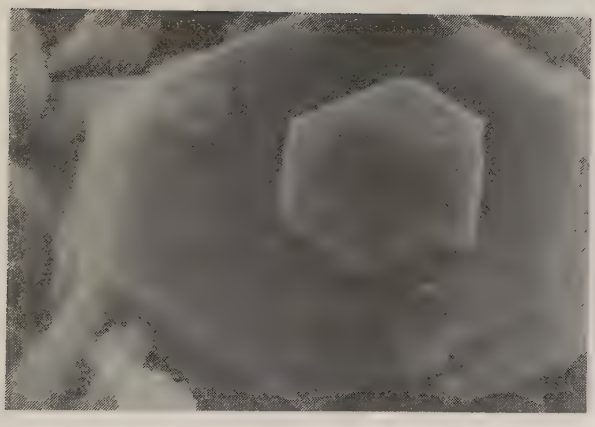


Abb. 20: Hexagonaler Kristall, gebildet bei 650° C

Abb. 21: Hexagonaler Kristall, gebildet bei 700° C

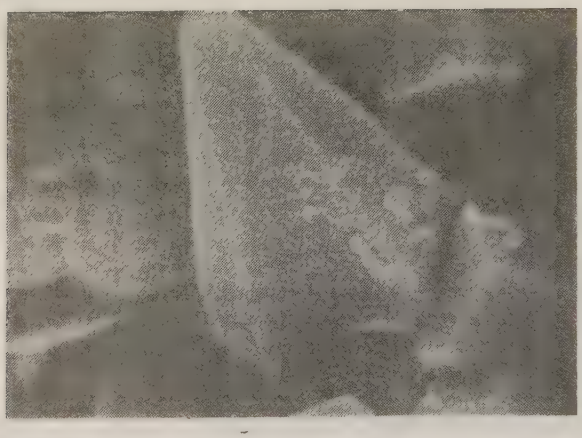


Abb. 22: Hexagonaler Kristall, gebildet bei 750° C

3. 2. 3. Die Flächenindizierung und Trachtbestimmung von Strontiumparacelsian

Wie in Kapitel 2 bereits erwähnt wurde, sind alle Strontium-Paracelsian-Kristalle bei den verschiedenen Entstehungstemperaturen sorgfältig gemessen und mit den theoretischen Werten aus der stereographischen Projektion verglichen worden.

Die für Paracelsian typischen Flächennormalenwinkeln in der stereographischen Projektion stimmen mit den am Stereokomparator gemessenen Flächennormalenwinkel überein; die geringe Abweichung beträgt im allgemeinen $\mp 3^{\circ}$ (siehe Tab. 5).

Außerdem konnte festgestellt werden, daß die Trachtänderung der Strontium-Paracelsian-Kristalle direkt von den Bildungstemperaturen abhängig sind (Tab. 6, sowie Abb. 23 - 31).

Flächen	Gemessene Winkel	Theoretische Winkel (Stereographische Projektion)
001 / 100	90,1 °	90,0 °
001 / 010	91,1 °	90,0 °
100 / 010	90,4 °	90,0 °
010 / 110	51,9 °	47,1 °
100 / 110	42,0 °	44,2 °
001 / $\bar{2}21$	66,9 °	68,8 °
001 / $2\bar{2}1$	67,1 °	68,8 °
001 / 221	65,8 °	68,8 °
010 / $\bar{2}21$	51,5 °	50,0 °
010 / 221	50,7 °	50,0 °
010 / $2\bar{2}1$	50,0 °	50,0 °
100 / 221	50,9 °	47,5 °
221 / $\bar{2}21$	80,9 °	80,2 °
221 / $2\bar{2}1$	81,6 °	80,2 °
221 / 110	24,1 °	21,1°

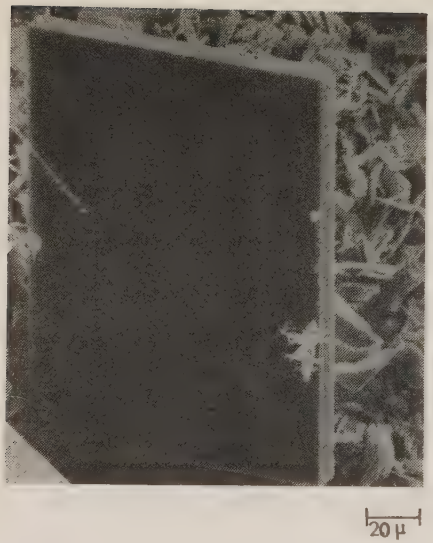
Tab. 5: Gemessene und theoretische Flächennormalenwinkel von Strontium-Paracelsian

Flächen	Gemessene Winkel	Theoretische Winkel (Stereographische Projektion)
001 / 101	41,2 °	43,2 °
101 / $\bar{2}21$	118,0 °	116,9 °
221 / 101	47,0 °	49,3 °
310 / 100	20,6 °	18,4 °
221 / $22\bar{1}$	131,8 °	132,0 °
310 / 010	77,0 °	74,0 °
311 / 010	77,0 °	74,0 °
301 / 100	21,1 °	19,0 °
201 / 001	58,2 °	62,0 °
101 / 100	44,0 °	47,0 °
201 / 301	11,9 °	9,0 °

Tab. 5: Fortsetzung: Gemessene und theoretische Flächennormalenwinkel von Strontium-Paracelsian

Temperatur in [°C]	Tracht h k l
397	100 > 010, 001
435	100 > 010, 110, 001
508	100, 010, 001 > 221, 2$\bar{2}$1
557	100, 010 > 001, 221 < 2$\bar{2}$1 > 201
599	100, 010 > 221, 2$\bar{2}$1 > 110, 001
646	100, 010 > 221, 100, 2$\bar{2}$1 > 001, 101, 011
695	001, 010 > 221, 101, 110, 100
745	100, 0$\bar{1}$0 > 221, 2$\bar{2}$1, 211, 011
783	100, 010, 110 > 001, 2$\bar{2}$1, 201, 101, 301, 011

Tab. 6: Die Abhängigkeit der Trachtänderung von der Temperatur



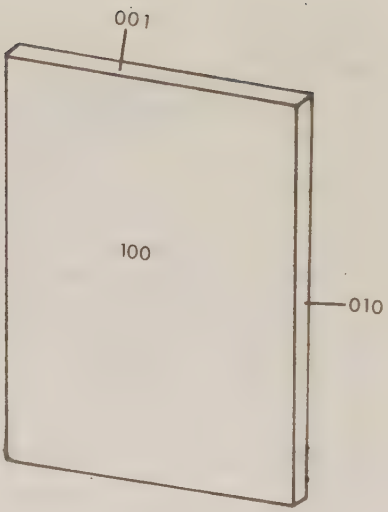


Abb. 23: Strontium-Paracelsian-Kristall,
gebildet bei einer Temperatur von 397° C und
einem Druck von 2,3 kb;
bei dieser Temperatur sind die Kristalle flach und
dünntafelig.

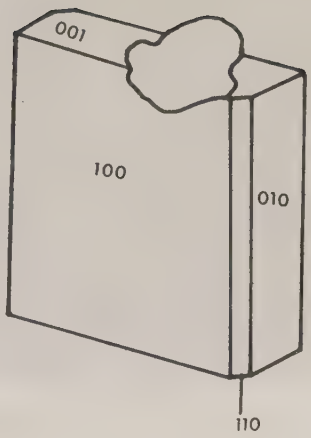
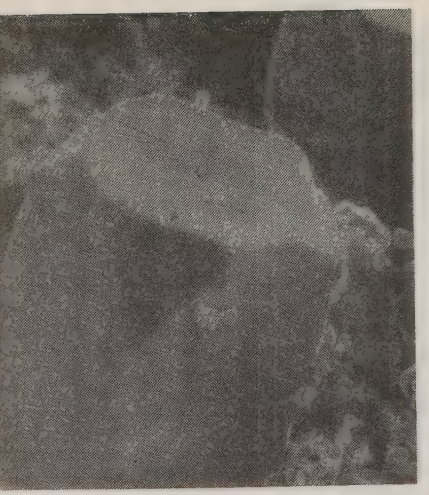
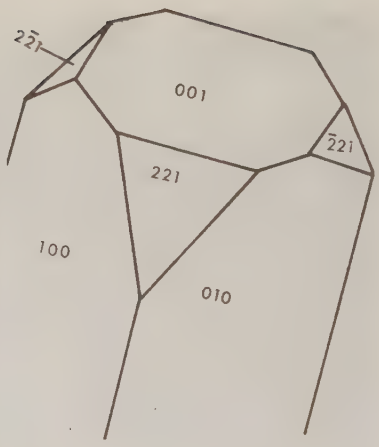


Abb. 24: Strontium-Paracelsian-Kristall,
gebildet bei einer Temperatur von 435° C und
einem Druck von 2,3 kb;
die Kristalle werden dicker.

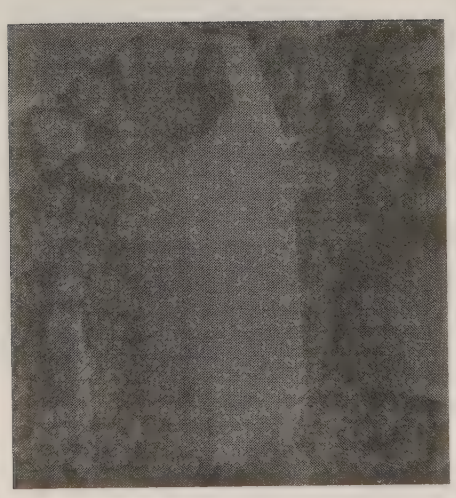




20µm

Abb. 25: Strontium-Paracelsian-Kristall,
gebildet bei einer Temperatur von 508° C und
einem Druck von 2,3 kb;
es bilden sich $\{221\}$ -Flächen, die Kristalle werden
gedrungener.

Abb. 26: Strontium-Paracelsian-Kristall,
gebildet bei einer Temperatur von 557° C und
bei einem Druck von 2,3 kb;
die $\{221\}$-Flächen werden größer, zusätzlich bilden
sich (h0l)-Flächen.



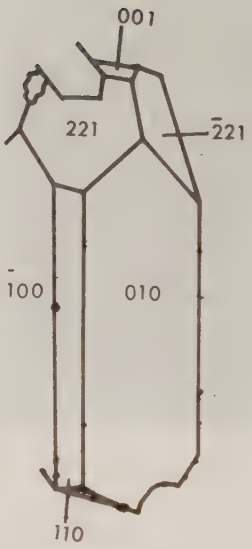
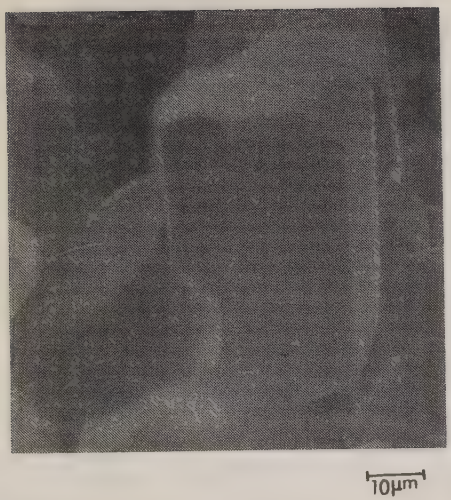


Abb. 27: Strontium-Paracelsian-Kristall,
gebildet bei einer Temperatur von 599° C
und einem Druck von 2,3 kb;



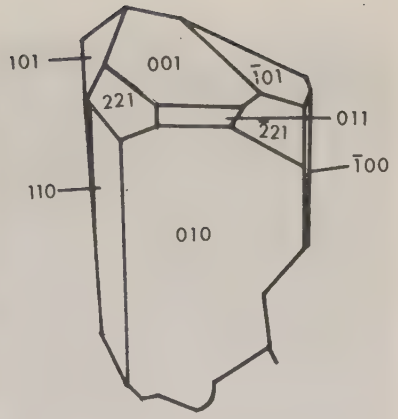


Abb. 28: Strontium-Paracelsian-Kristall,
gebildet bei einer Temperatur von 646° C
und einem Druck von 2,3 kb,
der Flächenreichtum nimmt weiter zu.

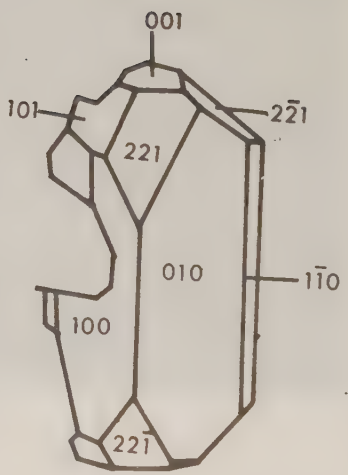
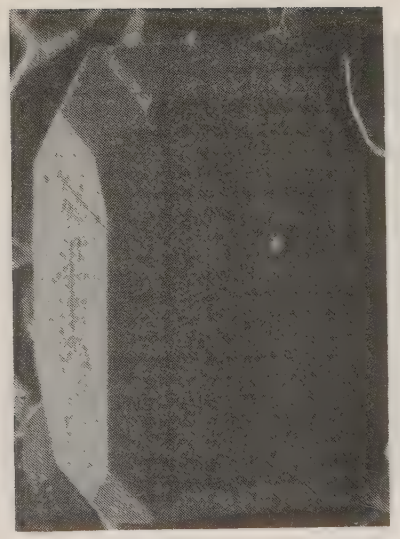


Abb. 29: Strontium-Parsacelsian-Kristall,
gebildet bei einer Temperatur von 695° C
und einem Druck von 2,3 kb;

Abb. 30: Strontium-Paracelsian-Kristall,
gebildet bei einer Temperatur von 745° C
und einem Druck von 2,3 kb;
die Kristalle und ihre Flächen werden schmaler,
{001} tritt hier nicht mehr auf.



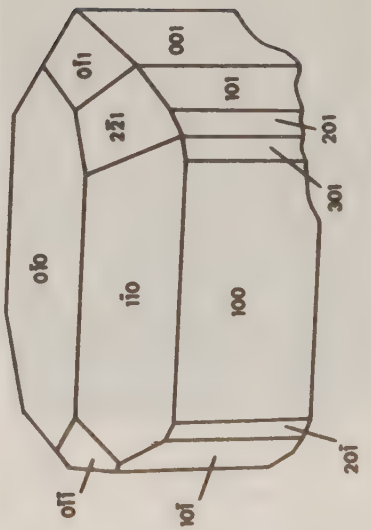


Abb. 31: Strontium-Paracelsian-Kristall,
gebildet bei einer Temperatur von 783° C
und einem Druck von 2,3 kb;
hier bilden sich die flächenreichsten Kristalle:
neue Flächen entwickeln sich, $\{001\}$ und $\{110\}$
treten erneut auf.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion von Topas mit einer $Sr(OH)_2$-haltigen überkritischen Phase im Temperaturbereich 400 bis 850 °C bei Drucken von 2,3 und 1 kb untersucht.

Bei hohen Sr-Gehalten (Strontiumhydroxid als Bodenkörper) bildet sich primär Strontium-Gehlenit als extrem feinkristalline Deckschicht aus. Auf dieser Schicht wachsen sekundär Strontium-Paracelsian (Slawsonit) und Korund als Reaktionsprodukt auf. Im Temperaturbereich ab 600 °C entsteht daneben Strontium-Celsian.

Bei niedrigen Strontiumgehalten (Einsatz einer kalt gesättigten $Sr(OH)_2$-Lösung) bildet sich kein Sr-Gehlenit; Sr-Paracelsian und Korund treten hier als primäre Reaktionsprodukte auf; Sr-Celsian wird im gleichen Temperatur-Bereich wie oben angegeben beobachtet. Diese Reaktionsprodukte wurden röntgenographisch identifiziert; Abbildungen der Reaktionsschichten mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (SEM) bestätigten die Beobachtungen, die Kristalle ließen sich aufgrund ihrer Morphologie den röntgenographisch bestimmten Phasen zuordnen. Hierbei fiel auf, daß die Tracht der Sr-Paracelsian-Kristalle abhängig von der Bildungstemperatur war.

Bei relativ hohen Temperaturen (600 - 750 °C) wurden außerdem Kristalle mit hexagonal-bipyramidaler Tracht beobachtet; eine Identifizierung dieser hexagonalen Phase war nicht möglich, da diese Kristalle lediglich eine geringe Masse (1%) der Reaktionsprodukte ausmachten; ihre röntgenographische Erfassung war daher nicht möglich. Möglicherweise handelt

es sich um die von BARRER und MARSHALL beschriebene hexagonale Modifikation des $Sr\left[Al_2Si_2O_8\right]$.

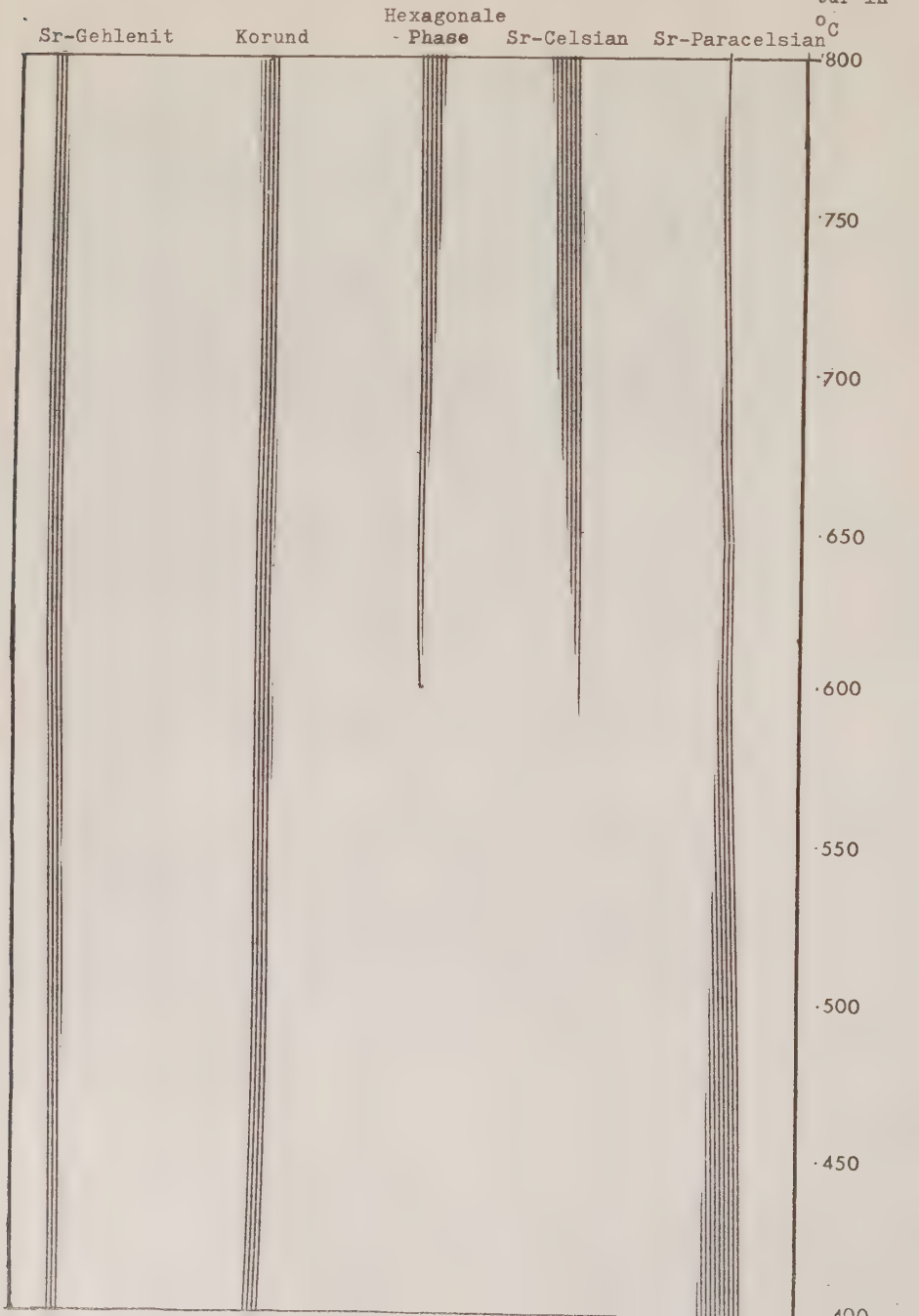
Der Schwerpunkt der Arbeit lag bei der Trachtbestimmung des Sr-Paracelsians. Für die Identifizierung konnte die reflexionsgoniometrische Vermessung nicht angewendet werden, da die Kristalle zu klein waren und sich nur schwer aus der Reaktionsschicht herauspräparieren ließen. Es wurde deshalb ein neues Verfahren entwickelt, daß es gestattete, aus SEM-Aufnahmen mit verschiedenen Kippwinkeln durch stereophotogrammetrische Vermessung die Flächennormalenwinkel der den Kristall begrenzenden Flächen zu berechnen. Die Vermessung der Stereobildpaare am Stereokomparator liefert dabei primär die Raumkoordinaten x, y, z von diskreten, in den Flächen liegenden Punkten, aus denen dann die Parameter der Flächengleichungen abgeleitet werden können. Der Winkel zwischen je zwei Flächen kann dann aus diesen Parametern errechnet werden, durch Subtraktion dieses Winkels von 180° ergibt sich der Flächennormalenwinkel des Flächenpaars. Die eigentliche Indizierung wurde nach einer trial-and error- Methode durch Vergleich mit der Stereographischen Projektion vorgenommen.

Die Abhängigkeit der Tracht der Sr-Paracelsian-Kristalle von ihrer Bildungstemperatur wird in Tab. 6 schematisch wiedergegeben, die Abb. 23 bis 31 dokumentieren den Trachtwechsel anhand von SEM-Aufnahmen und indizierten Zeichnungen. Persistent im gesamten Temperaturbereich sind die Flächen $\{100\}$ und $\{010\}$, ab etwa $500^{\circ}C$ treten die $\{221\}$ auf und dominieren mit zunehmender Temperatur.

Auch $\{001\}$ ist meist ausgeprägt und wird nur bei etwa 750°C zeitweilig von $\{221\}$ verdrängt. Intermediär treten eine Reihe von Flächen auf, insbesondere bei hohen Bildungstemperaturen, die nur einer Achse parallel laufen (z. B. $\{101\}$, $\{201\}$, $\{301\}$).

Auch der Habitus variiert charakteristisch mit steigender Bildungstemperatur, die anfangs dünntafelig nach $\{100\}$ ausgebildeten Kristalle erhalten bei mittleren Temperaturen einen nach $\{001\}$ säulig gestreckten Habitus, nur bei hohen Temperaturen (800°C) bilden sich gedrungene, sehr flächenreiche Kristallindividuen aus.

Abb. 32: Schematische Darstellung des Auftretens der Kristalle und seine Abhängigkeit von der Bildungstemperatur



Literatur

BARRER, R. M. und MARSHALL, D. J., Hydrothermal chemistry of silicates, Part XII, Synthetic strontium alumosilicates, J. Chem. Soc., 1964, Seite 485-497

BRUNO, E. und GAZZONI, G., Single crystal X-ray investigations on strontium feldspar, Z. Kristallogr. 132, 1970, Seite 327-333

BURKHARDT, R., Persönliche Mitteilung, 1976

CHIARI, G. et. al., The structure of partially disordered synthetic strontium feldspar, Am. Mineral. 60, 1975, Seite 111-119

ERD, R. C. et. al., Slawsonite, $SrAl_2Si_2O_8$, zitiert als Pers. Comm. in D. T. GRIFFEN

ESKOLA, P., Silicates of strontium and barium, Am. Jour. Sci. 5^{th} ser., 4, 1922, Seite 331

FOUQUE, F. und MICHEL-LEVY, A., Sur la production artificielle de feldspaths a base de baryte, de strontiane et de plomb., Bull. Soc. France, 3, 1880, Seite 124-128

FRANKE, W. et. al., Examen de cristaux de feldspaths synthetiques au microscope electronique a balayage, J. Microsc. Spectrosc. Electron., Vol. 1, 1976, Seite 17-22

GHOBARKAR, H., Methode zur Indizierung von Mikrokristallen, Kristall und Technik, 12/7/1977, Seite K49-K51

GRIFFEN, D. T., Distortions in the tetrahedral oxyanions of crystalline substances, with crystal structure refinements of Slawsonite and Celsian, Virginia Polytechn. Institute and State University, PH. D. Thesis 1975

HUBENY, K., Das Orientierungsproblem der elektronenmikroskopischen Raumbildmessung, B. u. L., Nr. 3, 1960, Seite 182-194

KLEBER, W., Einführung in die Kristallographie, Berlin 1970, 11te Auflage, Seite 118 ff.

NAGER, H. E. et. al., Die Mischreihe (Ca, Sr) $Al_2Si_2O_8$, Naturwissenschaften 3, 1969, Seite 136

PENTINGHAUS, H., Persönliche Mitteilung, 1977

REID, A. F. und RINGWOOD, A. E., Six-coordinate silicon: high pressure strontium and barium alumosilicates with the hollandite structure, J. Solid State Chemistry, 1, 1969, Seite 6-9

SORRELL, C. A., Solid state formation of barium, strontium and lead feldspars in clay-sulfate mixtures, Am. Mineral., 47, 1962, Seite 291-309

WEBER, Persönliche Mitteilung, 1977

WILKE, K.-Th., Kristallzüchtung, Berlin 1973, Seite 308ff

L E B E N S L A U F

Name, Vorname:	Ghobarkar, Habib
Geburtstag, - ort:	14. Januar 1943 in Schiras/Iran
Schulbildung:	Abitur 1962 in Schiras/Iran, Prüfung zur Feststellung der Hochschulreife am Studienkolleg für ausländische Studierende der Freien Universität Berlin am 19. März 1968,
Studium:	1962 - 1964 Studium der Physik an der Universität Teheran (ohne Abschluß), vom Sommersemester 1968 bis Wintersemester 1974/75 Studium der Geologie an der Freien Universität Berlin, Diplom am 20. Januar 1975,
Berufliche Tätigkeit:	vom 1. April 1973 bis zum 31. März 1976 als wissenschaftliche Hilfskraft in der elektronischen Datenverarbeitung am Institut für Geologie an der Freien Universität Berlin, vom 1. März 1977 bis zum 30. November 1977 als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. Knoll am Institut für Organische Chemie, Abt. Archäometrie, der Freien Universität Berlin, seit 1. Dezember 1977 als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. W. Franke am Institut für Mineralogie der Freien Universität Berlin

im Auftrage der Deutschen Forschungsgemeinschaft für das Forschungsvorhaben "Hydrothermal-Minerale".